

[Scope of claim]

[claim 1] A preparing process for a chlorinated polyolefin having the low temperature stability characterized by raising the temperature of polyolefin in a solution of chlorine series solvent, in which no water is added, to dissolve it at least 110°C of the solution temperature, and then blowing chlorine gas thereinto with keeping a homogeneous solution state at least 100°C temperature and with conducting pressure control in the presence or absence of radical catalyst to chlorinate it until 10~40 weight % of chlorine content, thereby improving its solution fluidity at low temperature.

[claim 2] A preparing process for an acid-modified and chlorinated polyolefin having the low temperature stability characterized by raising the temperature of a modified polyolefin obtained by graft-polymerizing the polyolefin described in claim 1 with 0.1~10 weight % of one kind or more than two kinds of compound selected from  $\alpha, \beta$ -unsaturated carboxylic acid and or its acid anhydride (referred to as the acid-modified polyolefin) in a solution of chlorine series solvent, in which no water is added, by dissolving it at 120°C~140°C in the presence or absence of radical catalyst to keep a homogeneous solution state, and then blowing chlorine gas thereinto with conducting pressure control at a temperature of at least 100°C to chlorinate them until 10~45 wt. % of chlorine content, thereby improving its solution fluidity at low temperature.

[claim 3] A preparing process for the chlorinated polyolefin having the low temperature stability described in claim 1 characterized by improving its solution fluidity at low temperature, wherein the polyolefin described in claim 1 or 2 is one kind or more than two kinds of polypropylene, polyethylene, propylene- $\alpha$  olefin copolymer containing 10~99 mol % propylene, propylene-ethylene-butene copolymer containing 5~99mol % of propylene and poly(4-methyl pentene-1).

[claim 4] A preparing process for a chlorinated-vinyl acetate copolymer having the low temperhere stability characterized by improving its solution fluidity at low temperature and prepared by the preparing process described in claim 1, wherein the polyolefin described in claim 1 is alterd to ethylene-vinyl acetate copolymer.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-168123

⑥

(43)公開日 平成10年(1998)6月23日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 0 8 F 8/22		C 0 8 F 8/22
// C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00 D
123/28		123/28
C 0 9 J 5/02		C 0 9 J 5/02
123/28		123/28
審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 7 頁)		

(21)出願番号 特願平8-352019

(22)出願日 平成8年(1996)12月10日

(71)出願人 000222554

東洋化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 増田 敬文

兵庫県高砂市曾根町2900番地 東洋化成工業株式会社化成成品研究所内

(72)発明者 西岡 哲二

兵庫県高砂市曾根町2900番地 東洋化成工業株式会社化成成品研究所内

(72)発明者 磯本 賢一郎

兵庫県高砂市曾根町2900番地 東洋化成工業株式会社化成成品研究所内

(74)代理人 弁理士 水田 一孝

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低温安定性塩素化ポリオレフィン類の製造法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 ポリオレフィン樹脂の接着性や塗装性の改良されたポリオレフィン樹脂の製造法を提供する。

【解決方法】 ポリオレフィン類を塩素化溶剤の溶液中で溶液の温度が少なくとも110℃で溶解して、ついで少なくとも100℃の温度で均一な溶液状態を保持して塩素ガスを吹き込み、ポリオレフィンの塩素含有量が10～45重量%まで塩素化することにより低温で溶液流動性を良好ならしめた接着性と塗装性の優れた塩素化ポリオレフィン類を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン類を水を添加しない塩素系溶剤の溶液中で、昇温して、該溶液の温度が少なくとも110℃で溶解せしめ、次いでラジカル触媒の存在下又は不存在下、少なくとも100℃の温度で均一な溶液状態を保持して、圧力制御を行いながら塩素ガスを吹き込み、塩素含有率が10～45重量%まで塩素化して低温で溶液流動性を良好ならしめたことを特徴とする低温安定性塩素化ポリオレフィン類の製造法。

【請求項2】 請求項1記載のポリオレフィン類を $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸及び/又はその酸無水物から選ばれた1種又は2種以上の化合物を、0.1～10重量%使用してグラフト変性して得られた変性ポリオレフィン類（酸変性ポリオレフィン類という）を、水を添加しない塩素系溶剤の溶液中で、昇温して、ラジカル触媒の存在下又は不存在下、120～140℃で溶解せしめて均一な溶液状態を保持し、次いで少なくとも100℃の温度で圧力制御を行いながら、塩素ガスを吹き込み塩素含有量が10～45重量%まで塩素化して、低温で溶液流動性を良好ならしめたことを特徴とする低温安定性を有する酸変性塩素化ポリオレフィン類の製造法。

【請求項3】 請求項1又は2記載のポリオレフィン類が、ポリプロピレン、ポリエチレン、プロピレン成分を10～99モル%含有するプロピレン- $\alpha$ オレフィン共重合体、プロピレン成分を5～99モル%含有するプロピレン-エチレンブテン共重合体及びポリ（4-メチルペンテン-1）のうち、1種又は2種以上である低温で溶液流動性を良好ならしめたことを特徴とする請求項1記載の低温安定性塩素化ポリオレフィン類の製造法。

【請求項4】 請求項1記載のポリオレフィン類をエチレン-酢酸ビニル共重合体に変更して、請求項1記載の製造法によって製造される低温で溶液流動性を良好ならしめたことを特徴とする低温安定性塩素化-酢酸ビニル共重合体の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はポリオレフィン系樹脂、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体類又はポリ（4-メチルペンテン-1）を主成分とするポリオレフィン系樹脂の成型品又はフィルム等に対するプライマーとして使用される低温で溶液流動性と低温安定性の良好な低温安定性塩素化ポリオレフィン類又は酸変性塩素化ポリオレフィン類の改良された製造法に関するものである。更に詳しくは、本発明はポリオレフィン系樹脂の成型品又はフィルム等に対するプライマーとして、ポリオレフィン基材又はフィルム等の表面をトリクロロエタン等の塩素系有機溶剤で蒸気洗浄又は脱脂することなく塗布して得られる該ポリオレフィン系樹脂の成型品又はフィルム

との密着性又はベースコート及び/又はトップコートに対する層間密着性、耐ガソール性、耐湿性、耐衝撃性、耐屈曲性等、物性の良好な塗膜を与え、かつトルエン、キシレン等の芳香族系有機溶剤、シクロヘキサン等の脂肪族系有機溶剤、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類又はジオキサン等の複素環状系有機溶剤に、分散又は溶解した溶液が低温溶液流動性、低温安定性、スプレー性、作業性に優れた低温安定性を有する塩素化ポリオレフィン類又は酸変性塩素化ポリオレフィン類の改良された製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 一般にポリオレフィン系樹脂は比較的安価で、優れた性能、例えば、耐薬品性、耐水性、耐熱性等を有し、自動車部品等の工業用材料として広い分野で使用されている。しかしながらポリオレフィン系樹脂は上記のような優れた特徴を有しているものの結晶性であり、かつ表面に反応性に富んだ官能基を有しないため、ポリオレフィン系樹脂の成型品やフィルム等の基材に対する接着や塗装を施すことが困難である。これを改善するため、当該樹脂成型品やフィルムの表面を酸処理あるいはコロナ放電又はプラズマ処理等の物理的方法により改質して塗膜の付着力を向上させる試みが行われている。このような塗膜の付着力を向上させるため、特公平1-16414号をはじめ多くの特許に見られるようなポリオレフィン類を不飽和カルボン酸又はその酸無水物で変性して塩素化した塩素化ポリオレフィン系樹脂組成物が提案されている。

【0003】 一般に上記したような塩素含有率10～45重量%の塩素化ポリオレフィン類又は酸変性ポリオレフィン類は塩素含有率が高くなるほどポリオレフィン成型物又はフィルムに対する付着性、更には耐溶剤性、耐ガソール性が低下する傾向にあるため、塩素含有率をできるだけ低く設定するのが望ましい。しかしながら塩素含有率が低くなりすぎると溶液状態が悪くなり、ゲル化する欠点がある。そのため特に冬期の低温時においては取り扱い作業に大きな制限が加えられる。低塩素化ポリオレフィンの溶液濃度を低くすれば低温流動性はある程度改善可能であるが、塗料に加工される際に顔料の分散性が低下し、輸送コストが高くなるなどの問題点を生ずる。更にまた特開平6-306227号公報には、脂環式炭化水素と芳香族炭化水素の混合溶剤による上記の問題点の改善が提案されているが、この場合には塗料に加工する際に混合する他樹脂との溶解性の差から混合される他樹脂の析出などの問題点がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の問題点を解決し塩素含有率の低い塩素化ポリオレフィン類又は酸変性塩素化ポリオレフィン類の低温における溶液流動性を損なうことなく、ポリオレフィン類に対して付着

性が良好で、かつ耐ガンホール性に優れた塗料、プライマー、インキ又は接着剤用に供される塩素化ポリオレフィン類又は酸変性塩素化ポリオレフィン類の前記有機溶剤に分散又は溶解した溶液を製造する方法を提供することを目的とする。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の目的を達成するためにその第1は、ポリオレフィン類を水を追加しない塩素系溶剤の溶液中で昇温して加圧下、該溶液の温度が少なくとも110℃で溶解せしめ、次いでラジカル触媒の存在下又は不存在下、少なくとも100℃の温度で均一な溶液状態を保持して、圧力制御を行いながら塩素ガスを吹き込み、塩素含有率が10～45重量%まで塩素化して低温で溶液流動性を良好ならしめたことを特徴とする低温安定性塩素化ポリオレフィン類の改良された製造法であり。その第2は、第1記載のポリオレフィン類を $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸及び/又はその酸無水物から選ばれた1種又は2種以上の化合物を、0.1～10重量%使用してグラフト変性して得られた変性ポリオレフィン類（酸変性ポリオレフィン類という）を、水を添加しない塩素系溶剤の溶液中で、昇温して加圧下、ラジカル触媒の存在下又は不存在下、120～140℃で溶解せしめて均一な溶液状態を保持し、次いで少なくとも100℃の温度で圧力制御を行いながら、塩素ガスを吹き込み塩素含有量が10～45重量%まで塩素化して、低温で溶液流動性を良好ならしめたことを特徴とする低温安定性を有する酸変性塩素化ポリオレフィン類の改良された製造法であり。その第3は、第1又は第2記載のポリオレフィン類が、ポリプロピレン、ポリエチレン、プロピレン成分を10～99モル%含有するプロピレン- $\alpha$ オレフィン共重合体、プロピレン成分を5～99モル%含有するプロピレン-エチレンブテン共重合体及びポリ(4-メチルペンテン-1)のうち、1種又は2種以上である低温で溶液流動性と安定性とを良好ならしめたことを特徴とする第1記載の低温安定性塩素化ポリオレフィン類の改良された製造法であり。その第4は、第1記載のポリオレフィン類をエチレン-酢酸ビニル共重合体に変更して、第1記載の製造法によって製造された低温で溶液流動性と安定性とを良好ならしめたことを特徴とする低温安定性塩素化-酢酸ビニル共重合体の改良された製造法に関するものである。

【0006】本発明では反応系内に水の添加を行っていないのは仕込み樹脂が酸変性ポリオレフィン類の場合では親水性が強いので水を添加すると反応後生成した塩酸が分離できないためである。本発明における溶解温度は少なくとも110℃である。110℃未満では溶解が不十分である。更に好ましくは120℃であり、140℃を限度とする。140℃を超過した温度で溶解を行うとポリオレフィン又は酸変性ポリオレフィンの熱変性が起こり、物性にも悪影響を及ぼすため、本発明には採用す

ることができない。また溶解時間は少なくとも100℃で、1時間以上であるが、100℃未満の温度に於ては時間を延長しても使用するポリオレフィン類の極性、分子量又は用いる塩素系溶剤の極性とのバランスにより、溶解状態が異なるため十分な効果が得られない。また140℃を超過すると時間に関係なく塩素化ポリオレフィンの熱変性が起こるため、不適である。

【0007】本発明に用いられる変性ポリオレフィン類は公知の方法で製造することができる。その製造法の一例を示すと、ポリオレフィン系樹脂、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体等を単独又は2種以上混合して溶解し、必要であれば熱分解により変性したポリオレフィンの溶解樹脂をラジカル発生剤の存在下又は不存在下で $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸及び/又はその酸無水物でグラフト変性して得ることができる。グラフト変性の反応に用いられるラジカル発生剤としては、例えば、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルヒドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシエチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシビバレート、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキシドのようなパーオキサイド類や、アゾビスイソプロピロニトリル、アゾビスイソプロピオニトリル等のアゾニトリル類がある。またグラフト変性の反応に用いられる $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸及び/又はその酸無水物としては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、アコニット酸、無水アコニット酸、無水ハイミック酸等が使用可能であり、1種又は2種又はそれ以上を使用する。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明に使用されるポリオレフィン類又は $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸及び/又はその酸無水物でグラフト変性して得られた酸変性ポリオレフィン類の塩素化度の塩素化度は10～45重量%の範囲であり、好ましくは18～28重量%である。塩素化度が10重量%よりも低いとワニスや塗料等に使用される有機溶剤との極性の差が大きくなり、常温であっても溶解状態が悪く溶液安定性が不良となる。逆に塩素化度が45重量%よりも高いと被塗物であるポリオレフィン系樹脂との極性差が生じ密着性が低下し、かつ結晶性が全くなくなるので耐ガンホール性が低下する。また塩素化酸変性ポリオレフィン類の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸及び/又はその酸無水物のグラフト変性量は0.1～10重量%で、好ましくは0.5～3.0重量%である。変性量が0.1重量%よりも低いと耐溶剤性が悪くなり、変性量が10重量%よりも高いとベースコート及び/又はトップコートに対する層間密着性が低下する。

【0009】本発明に用いられる塩素系溶剤としては、クロロホルム、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン等の塩素系溶剤が好適である。また塩素化反応に用いられるラジカル発生剤としては、変性反応に用いられるパーオキサイド類、アゾニトリル類と同様の化合物を用いることができる。また紫外線等による光化学反応もまたラジカル発生剤用として使用することも可能である。

【0010】本発明に安定剤として用いられる1分子当たり1個のエポキシ基を有する化合物及び/又はその樹脂としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、2-メチルフェニルグリシジルエーテル、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、4-クロロフェニルグリシジルエーテル、4-メトキシフェニルグリシジルエーテル、2-ピフェニルグリシジルエーテル、1-ナフチルグリシジルエーテル、メチルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、tert-ブチルグリシジルエーテル、2-エチルグリシジルエーテル等があり、これら1種あるいは2種以上を混合して使用するとその効果が更に顕著になる。

【0011】本発明に使用されるワニス又は塗料等への実用化時の塩素化ポリオレフィン類又は酸変性塩素化ポリオレフィン類の溶媒としては、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶剤、シクロヘキサン、N、N-ジメチルホルミアミド等の脂肪族系有機溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の複素環状系有機溶剤が好適である。

【0012】

【作用】本発明の特徴とするところは、ポリオレフィン類の成型物又はフィルム等に対して付着性が良好な、塩素含有率の低い低温安定性塩素化ポリオレフィン類又は酸変性塩素化ポリオレフィン類の性質を更に向上させることにある。即ち、塩素化ポリオレフィン類又は酸変性塩素化ポリオレフィン類は塩素含有率が低くなるほど被塗物であるポリオレフィン系樹脂との極性差がなくなり、ポリオレフィン系樹脂に対する付着性が良好になり、また耐ガソール性も改善されるが、ワニスや塗料\*

\*等に使用される有機溶剤との極性の差が大きく、溶解状態が劣るので常温でも溶液流動性が悪くなる。このため作業性が著しく悪くなり、冬期の低温時における取り扱い作業が大きく制限されるが、本発明の少なくとも溶解工程が110℃であり、かつ少なくとも100℃の均一溶解状態における塩素化方法で製造することによって、低温における溶液流動性と共に溶液の安定性に優れ、しかもポリオレフィンに対する付着性及び耐ガソール性が良好な塩素化ポリオレフィン類又は酸変性塩素化ポリオレフィン類が得られるのである。本発明の少なくとも110℃における溶解工程及び少なくとも100℃の均一溶解での塩素化工程を保有することによって次の効果を奏することが本発明者等の研究の結果確認された。即ち、

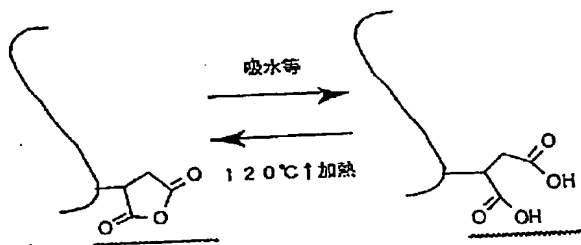
(1) 原料として使用したポリオレフィン類は結晶性を有しており、十分な溶解工程を取ることによって塩素化前に結晶性が崩れ、分子の配向性や折りたたみ構造が低下する。この状態において、塩素原子を結合させるため塩素含有率が低くてもポリオレフィン分子内に、均一に塩素原子が置換し、有機溶剤に低温でも容易に溶解するに至る。

(2) 原料として用いた酸変性ポリオレフィン類の変性部分がカルボン酸のままであると塩素系溶媒に溶解しないため、上記(1)の効果を期待しても結晶性は崩れないのである。しかし120~140℃で1~2時間の溶解工程によってカルボン酸は酸無水物に変化し、そのため変性部分も塩素系溶媒に十分溶解するようになる。このことよりポリオレフィン類の結晶性を十分崩すことができる。しかしながら120℃未満ではこの効果を達成することができない。これをモデル構造で示すと【化1】の通りである。

上記よりして、本発明の製造方法によって始めて低温で溶液流動性の良好な低温安定性塩素化ポリオレフィン類又は低温安定性酸変性塩素化ポリオレフィン類の製造が可能になった。

【0013】

【化1】



【0014】

【実施例】次に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例1】アイソタクチックポリプロピレン (Mw = 50

約35000) 10Kg及びクロロホルム90Kgをガラスライニングされた圧力反応缶に加え、窒素置換を約5分間行った後、攪拌しながら120℃に加熱し、120℃から140℃の間で1時間をかけて溶解させた。次いで

圧力缶内の温度が110℃になるまで放置冷却し、110℃になった時点でジ-tert-ブチルパーオキサイド100gを加え、上記缶内圧力を4Kgt/cm<sup>2</sup>に抑制しながら塩素ガスを吹き込んだ。7.7Kgtの塩素ガスを3時間かけて吹き込んだ後、窒素ガスを吹き込み、未反応の塩素ガス及び塩化水素を除去した。溶媒のクロロホルムを留去後トルエンで置換し、塩素化ポリプロピレン(塩素含量:26.2重量%)の20重量%トルエン溶液を得た。得られた組成物の20重量%トルエン溶液にデナコールEX-146(ナガセ化成工業株式会社製:エポキシ当量、180であるエポキシ化合物)を樹脂に対して4重量%添加し十分に攪拌してワニスを得た。以下実施例及び比較例のワニスとは20重量%トルエン溶液でデナコールEX-146を塩素化物樹脂に対して4重量%添加し十分に攪拌、溶解せしめたものである。

#### 【0015】

【比較例1】実施例1で使用したアイソタクチックポリプロピレン10Kgt及びクロロホルム90Kgtをガラスライニングされた圧力反応缶に加え、窒素置換を約5分間行った後、攪拌しながら100℃に加熱し、100~110℃の間で1時間で溶解させた。1時間後ジ-tert-ブチルパーオキサイド100gを加え、缶内圧力を4Kgt/cm<sup>2</sup>で制御しながら塩素ガスを吹き込んだ。7.7Kgtの塩素ガスを3時間かけて吹き込んだ後、窒素ガスを吹き込み、未反応の塩素ガス及び塩化水素を除去した。溶媒のクロロホルムを留去後トルエンで置換し、塩素化ポリプロピレン(塩素含量:26.1重量%)の20重量%トルエン溶液にしてワニスを得た。

#### 【0016】

【実施例2】アイソタクチックポリプロピレン(Mw=約35000)38.8Kgt、無水マレイン酸2.3Kgt、ジクルミパーオキサイド0.8Kgt及びトルエン58.1Kgtを攪拌器を取付けたオートクレーブ中に加え、窒素置換を約5分間行った後、加熱攪拌しながら140℃で5時間反応を行った。反応終了後、反応液を大量のメチルエチルケトン中に投入し、樹脂を析出させた。この樹脂を更にメチルエチルケトンで数回洗浄し、未反応の無水マレイン酸を除去し、メルトフローレート550g/10min(150℃)の無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂を得た。この無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂を実施例1と全く同じ方法で塩素ガスを6.2Kgt吹き込み塩素化し、塩素化無水マレイン酸変性ポリプロピレン(塩素含量:20.2重量%)を得てワニスを作製した。

#### 【0017】

【比較例2】実施例2で用いた無水マレイン酸変性樹脂と同一樹脂を用いて、比較例1と全く同様の方法で塩素ガスを6.2Kgt吹き込み塩素化し、塩素化無水マレイン酸変性ポリプロピレン(塩素含量:20.0重量%)を得てワニスを作製した。

#### 【0018】

【実施例3】プロピレン成分95モル%含有するエチレン-プロピレン共重合体(Mw=45000)を原料にして実施例2と同様の方法で無水マレイン酸変性ポリオレフィンを得た。この無水マレイン酸変性樹脂を実施例1と全く同様の方法で塩素ガス7.0Kgt吹き込み塩素化し、塩素化無水マレイン酸変性ポリオレフィン(塩素含量:22.3重量%)を得てワニスを作製した。

#### 【0019】

10 【比較例3】実施例3で用いた無水マレイン酸変性樹脂と同一樹脂を使用して、比較例1と同様の方法で塩素ガスを7.0Kgt吹き込み塩素化し、塩素化無水マレイン酸変性ポリオレフィン(塩素含量:22.1重量%)を得てワニスを作製した。

#### 【0020】

【実施例4】エチレン-酢酸ビニル共重合体(MFR=15.1、酢酸ビニル含量28.5%)を原料にして実施例1と全く同様の方法で塩素ガスを6.0Kgt吹き込み塩素化し、塩素化エチレン-酢酸ビニル共重合体(塩素含量:21.7重量%)を得てワニスを作製した。

#### 【0021】

【比較例4】実施例4で用いたエチレン-酢酸ビニル共重合体と同様の樹脂を用いて、比較例1と全く同様の方法で、塩素ガスを6.0Kgt吹き込み塩素化し、塩素化無水マレイン酸変性ポリオレフィン(塩素含量:21.0重量%)を得てワニスを作製した。

【0022】実施例1~4及び比較例1~4の性能評価結果を比較し【表1】【表2】【表3】に記した。性能評価方法は以下の手順で行った。

- 30 (1) 外観判定:25℃、10℃、-5℃保管時の溶液の性状を確認する。実施例及び比較例で製造した塩素化ポリオレフィン類の20重量%濃度のワニスを500mlのガラス瓶に仕込む。25℃、10℃、-5℃の攪拌機付きオイルバスに浸漬し1週間静置する。1週間後各温度で粘度計(東京計器株式会社製B型粘度計;B-8M)で粘度を測定し粘度変化及び外観の変化を確認した。また溶液を各温度のまま粒ゲージ(50μm)(JIS K 5400に準ずる)で粒径を測定しゲルの発生の有無を確認した。
- 40 (2) 層間密着性:ポリプロピレン板(三井ノーブレンS B-E3を常法によりプレス成型したもので、100mm×50mm、厚さ2mm)の表面をイソプロピルアルコールで洗浄し、実施例1~3及び比較例1~3のワニスを樹脂分12重量%に調整した組成物をエア-式スプレーガン(明治機械製作所株式会社製F-88型)を用いて乾燥後、塗布量が5~10g/m<sup>2</sup>になるように塗装した。乾燥は80℃で10分間行い、室温に放冷した。つぎにウレタン塗料(関西ペイント株式会社製レタンPG 80)及びシンナーを乾燥後、塗布量が50~60g/m<sup>2</sup>になるように、エア-式スプレーガンを用いて塗装

した。乾燥は80℃で45分間行い、室温に戻して24時間経過したものをテストした。評価は塗面上に索地に達する1mm間隔で100個のマス目を作り、その上にセロハンテープを圧着させて塗面に対して90度の角度で引き剥し、マス目の残存数を調べた。

(3) 耐温水浸漬後の層間密着性：(2)の方法で塗装したポリプロピレン板を40℃に保った水道水中に240時間浸漬し、(2)と同様の方法で評価した。

(4) 耐ガソール性：(2)の方法で塗装したポリプロピレン板を20℃に保ったガソール〔レギュラーガソリン：エタノール=90：10（重量比）〕中に120分\*

\*間浸漬し、塗膜状態を調べた。

(5) 剥離強度：ワニスに12重量%に調整しバーコーター No.32で未処理ポリプロピレンフィルム（フィルム厚さ60μm）に塗工し、12時間室温で乾燥した後、塗工面を重ねあわせ、150℃×1Kg/cm<sup>2</sup>×1秒間の圧着条件でヒートシールを行い、24時間後、テンシロンを使用して180度剥離試験を行った。引っ張り速度は200mm/minで行った。測定数は10点とし、得られた結果の平均値を求めた。

実施例1～4及び比較例1～4の各塩素化ポリオレフィン溶液の性状

	25℃保存	10℃保存	-5℃保存
実施例1	○	○	○
実施例2	○	○	○
実施例3	○	○	○
実施例4	○	○	○
比較例1	○	×	×
比較例2	○	△	×
比較例3	○	△	×
比較例4	○	△	×

表中性状評価：○；1週間放置後も溶液流動性が良好である。

（自由な流動が観られる状態）

△；1週間放置後、溶液粘度が高く流動性が乏しくなる。

×；1週間放置後ゲル化し、流動性が全くない。

※ ※【表2】

【0023】

剥離試験結果

	実施例1	比較例1	実施例4	比較例4
原料樹脂	IPP	←	EVA	←
塩素含有率(%)	26.2	26.1	21.7	21.0
強度(Kgf/cm)	452	448	197	182

張り合わせシート：PP/PP

IPP：アイソタクティックポリプロピレン

EVA：エチレン-酢酸ビニル共重合体

【0024】

50 【表3】



## 塗膜試験結果

	実施例 2	比較例 2
塩素含有率(%)	20.2	20.0
層間密着性	100/100	100/100
耐温水後層間密着性 耐温水後性塗膜評価	100/100 ○	100/100 ○
耐ガソリン性	○	○
耐ガソホル性	○	○

## 表中評価

耐温水後性塗膜評価：○；ブリストー無し

耐ガソリン性：○；2時間浸漬後、塗膜に異常無し

耐ガソホル性：○；2時間浸漬後、塗膜に異常無し

## 【0025】

## 【発明の効果】

(1) 【表1】の結果より実施例1～3は塩素含有率の低い塩素化ポリオレフィン類を110℃以上の溶解工程を有し、100℃以上の均一溶解状態での塩素化方法で製造された塩素化物をワニス化した結果である。これらの-5℃での低温流動性は良好であった。一方、比較例1～3は高温での溶解工程を有しない塩素化方法で製造された塩素化物であるが、10℃付近から溶液流動性が悪くなる傾向にあった。このことより110℃以上の溶解工程を有し、100℃以上の均一溶解状態での塩素化方法で製造した塩素化物は単一溶媒による溶液にしても低温流動性が改善されているという効果を奏する。

(2) 【表2】【表3】の結果より110℃以上の溶解工\*

20\*程を有し、100℃以上の均一溶解状態での塩素化方法で製造した塩素化物は、高温での溶解工程を有しない塩素化方法で製造された塩素化物と比較して剥離強度、付着性、耐ガソホル性等は低下していない。之を要するに本発明は、本来低温溶液流動性及び溶液安定性が悪く作業性が著しく劣るため使用が困難であった塩素含有率の低い塩素化ポリオレフィン類を少なくとも110℃の溶解工程を有し、少なくとも100℃の均一溶解状態で塩素化して製造することによって、低温溶液流動性及び溶液安定性が良好でその他の塗膜物性も良好な塩素化ポリオレフィン類又は酸変性塩素化ポリオレフィン類が得られることが判明して本発明を完成したもので、その効果は顕著である。

フロントページの続き

(72)発明者 津瀬鹿 多津男  
兵庫県高砂市曾根町2900番地 東洋化成工業株式会社化成成品研究所内  
(72)発明者 芦原 照明  
兵庫県高砂市曾根町2900番地 東洋化成工業株式会社化成成品研究所内

(72)発明者 前川 昭二  
兵庫県高砂市曾根町2900番地 東洋化成工業株式会社化成成品研究所内  
(72)発明者 織田 亮三  
兵庫県高砂市曾根町2900番地 東洋化成工業株式会社化成成品研究所内